

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **02265052 A**(43) Date of publication of application: **29.10.90**

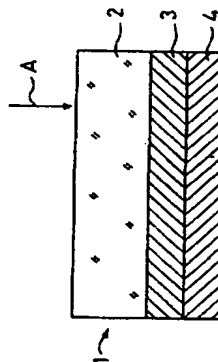
(51) Int. Cl

**G11B 11/10****G11B 7/24****G11B 7/26**(21) Application number: **01087307**(71) Applicant: **mitsui petrochem ind ltd**(22) Date of filing: **06.04.89**(72) Inventor: **tsuzuki yama kouji  
hashimoto hidehiko****(54) PRODUCTION OF OPTICAL RECORDING  
MEDIUM****(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To prevent the generation of a film cracking by forming a protective film in an atmosphere contg. a rare gas and gaseous  $N_2$  by a sputtering method using an alloy target consisting of an element which is lower in specific electric resistivity than Si and the Si as cathode.

**CONSTITUTION:** The alloy target consisting of at least one kind of the elements selected from metal elements, semimetal elements and semiconductor elements lower in the specific electric resistance than the Si and the Si, more preferably the alloy target consisting of the Si and Cr are used as the cathode. The protective film 3 is formed in the gaseous mixture atmosphere contg. at least the rare gas and gaseous  $N_2$  by the DC magnetron sputtering method using this target. The adoption of the DC reactive sputtering method which cannot be adopted in the case of using a silicon nitride film is enabled by using the alloy target consisting of the Si-Cr, etc., at the time of forming such protective film e on the substrate 2 or the recording layer 4. The workability in the film formation is thus greatly improved.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&amp;Japio



## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-265052

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>G 11 B 11/10  
7/24  
7/26

識別記号

A  
B

庁内整理番号

7426-5D  
8120-5D  
8120-5D

⑬ 公開 平成2年(1990)10月29日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑭ 発明の名称 光記録媒体の製造方法

⑮ 特 願 平1-87307

⑯ 出 願 平1(1989)4月6日

⑰ 発 明 者 統 山 浩 二 千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社  
内⑰ 発 明 者 橋 本 英 彦 千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社  
内⑰ 出 願 人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号  
会社

⑰ 代 理 人 弁理士 鈴木 俊一郎

明 細 書

## 1. 発明の名称

光 記 録 媒 体 の 製 造 方 法

## 2. 特許請求の範囲

1) 基板上に記録層と保護膜とを有する光記録媒体を製造する方法において、Siより比電気抵抗の小さい金属元素、半金属元素、半導体元素から選ばれた少なくとも1種以上の元素とSiとからなる合金ターゲットを陰極カソードとし、少なくとも希ガスとN<sub>2</sub>ガスを含んだ混合ガス雰囲気中でDCマグネトロンスパッタリング法にて前記保護膜の成膜を行なうことを特徴とする光記録媒体の製造方法。

2) 前記保護膜は記録層の光反射側および/または光透過側に形成される請求項第1項に記載の光記録媒体の製造方法。

3) Siより比電気抵抗の小さい元素がCrであることを特徴とする請求項第1項に記載の光記録媒体の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 発明の技術分野

本発明は、光記録媒体の保護膜を製造する方法に係り、さらに詳しくは、膜割れが発生せず、光学的エンハンス効果に優れた保護膜を成膜作業性良く製造する方法に関する。

## 発明の技術的背景ならびにその問題点

レーザ光等のエネルギービームを記録層に照射することにより、記録層に情報を記録したり、記録された情報を再生することができる光記録媒体としては、コンパクトディスク(CD)やCD-ROMなどのような再生専用型の光記録媒体と、情報の記録は可能であるが消去不可能な追記型(Write-Once)の光記録媒体と、情報の書換えが自由に行える書換え型(Re-Writable)の光記録媒体とが知られている。書換え型の光記録媒体は、情報の書換えが自由に行えるという利便性から、近年特に注目されている。

書換え型の記録媒体として、記録層を構成する膜の膜面に対して垂直な方向に一軸磁気異方性を

有する光磁気記録層を持つ光磁気記録媒体と非晶-結晶間の相変化を利用した相変化光記録媒体が開発されている。

光磁気記録媒体では、記録層に情報再生用のレーザ光を照射すると、その部分の磁化状態(大きさ、方向)に対応して透過光もしくは反射光の偏光面が回転するため、その現象(ファラデー効果、カー効果)を利用して情報の再生を可能にしている。情報再生装置のコンパクトを図るためには、反射光の偏光面の回転角(カー回転角)を検出する方が楽なことから、カー効果を利用して情報の再生を行う方式の光磁気記録媒体が現在では主流である。

ところで、カー回転角が大きい程、情報再生時の読み出しエラーが少なくなることから、カー回転角を増大させるための種々の試みがなされている。

たとえば、特開昭56-156,943号公報では、光磁気記録膜と透明基板との間にカー効果エンハンス膜としての透明誘電体膜を介在させ、見掛け上の

- 3 -

膜兼カー効果エンハンス膜として用いる技術が開発されている。

しかしながら、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  から成る誘電体薄膜に、このように第三成分としての $\alpha$ 元素を含ませ、これを基板上に積層させ、保護膜兼カー効果エンハンス膜として用いる場合には、この膜の膜割れが発生しやすくなる虞があった。

また、このような組成のエンハンスを基板上に成膜するには、従来では、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  ターゲットと $\alpha$ 元素ターゲットとを同時にスパッタリングする方法、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  上に $\alpha$ 元素チップを並べた複合ターゲットを用いてスパッタリングする方法、 $\text{Si}$  ターゲットと $\alpha$ 元素のターゲットとを同時に反応性スパッタリングする方法、さらには $\text{Si}$  ターゲット上に $\alpha$ 元素チップを並べた複合ターゲットを用いて反応性スパッタリングを行なう方法が採用されている。しかしながら、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  ターゲットを用いた場合は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  の電気絶縁性が高いことから、また、 $\text{Si}$  ターゲットを用いた場合には、 $\text{Si}$  の比電気抵抗が高く、さらには反

- 5 -

カー回転角の増大を図っている。カー効果エンハンス膜としての透明誘電体膜を構成する材質としては、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}$ などの酸化物、 $\text{CdS}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{ZnS}$ などの非酸化物を用いることが知られている。非酸化物の透明誘電体膜は、酸化物のものに比べ記録膜の保護性能に優れていることから、カー効果エンハンス膜として好ましく用いられ得る。その中でも、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  は特に記録膜の保護性能に優れていることから、カー効果エンハンス膜として用いられることが期待されている。

しかしながら、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  から成る透明誘電体膜は、屈折率がおおよそ1.8~2.0であり、他の非酸化物系の誘電体膜形成材料( $\text{ZnS}$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{SiC}$ 等)に比較して低く、カー効果のエンハンス効果が低いという問題点を有する。

このような問題点を解決するために、特開昭61-22458号公報に示すように、窒化シリコン $\text{Si}_3\text{N}_4$ を主成分とし、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Mo}$ 等の元素を第三成分( $\alpha$ )として含む透明誘電体薄膜を保護

- 4 -

応性スパッタリングにより $\text{Si}$ ターゲット表面に絶縁性の薄膜が形成されることから、高周波(RF)スパッタリングを採用せざるを得ず、直流電圧印加型(DC)スパッタリングを採用することができなかった。DCスパッタリングは、RFスパッタリングに比べて、成膜速度が速く、成膜作業性に優れていることから、DCスパッタリング法による保護膜の成膜技術の開発が望まれていた。

本発明者等は、光記録媒体の保護膜の製造方法について鋭意研究した結果、 $\text{Si}$ より比電気抵抗の小さい金属元素、半金属元素、半導体元素の中から選ばれる少なくとも1種以上の元素と、 $\text{Si}$ とからなる合金ターゲット、さらに好ましくは $\text{Cr}$ と $\text{Si}$ とからなる合金ターゲットを陰極カソードとし、少なくとも希ガスと $\text{N}_2$ ガスを含んだ混合ガス雰囲気中でDCマグネトロンスパッタリング法にて成膜を行なった際に、安定なDC反応性スパッタリングが可能であり、このようにして作製した透明誘電体薄膜は、膜割れが発生せず耐腐食性に優れた保護膜および/またはカー効果、

- 6 -

ファラデー効果もしくはその他の光学特性のエンハンス膜となることを見出し、本発明を完成するに至った。

#### 発明の目的

本発明は、このような実情に鑑みてなされ、膜割れが発生せず耐腐食性に優れた保護膜を、DC反応性スパッタリング法により成膜作業性良く基板上および／または記録層上に成膜することを目的とする。

#### 発明の概要

本発明に係る光記録媒体の製造方法は、基板上に形成された記録層の光反射側および／または光透過側に保護膜を成膜して光記録媒体を製造する方法において、Siより比電気抵抗が小さい金属元素、半金属元素、半導体元素の中から選ばれる少なくとも1種以上の元素とSiからなる合金ターゲット、好ましくはSiとCrからなる合金ターゲットを陰極カソードとし、少なくとも希ガスとN<sub>2</sub>ガスを含んだ混合ガス雰囲気中でDCマグネトロンスパッタリング法にて保護膜を成膜す

— 7 —

4の表面には第2図に示すように、反射膜5もしくは保護膜を積層させるようにしても良い。また、保護膜3は、基板2と記録層4との間には設けず、記録層4の表面にのみ積層させるようにして光記録媒体を構成するようにしても良く、また基板2／保護膜3／記録層4／保護膜3の順に積層してもよい。第1、2図に示す実施例は、基板2側からレーザ光等のエネルギービームが矢印A方向から入射し、逆方向に反射する光の光学特性変化を検出するタイプの光記録媒体を示す。

この実施例では、基板2と記録層4との間に保護膜3が積層されていることから、この保護膜3は記録層の光学特性をエンハンスするエンハンス膜としても機能する。

上記のような基板2の材質は特に限定されないが、透明基板であることが好ましく、具体的には、ガラスやアルミニウム等の無機材料の他に、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリカーボネートとポリスチレンのポリマーアロイ、米国特許第4814778号明細書に示されるような非

— 9 —

ることを特徴としている。

このような本発明に係る光記録媒体の製造方法によれば、保護膜中にSiおよびN以外にCr等の元素も含有しているので、膜割れが発生せず、しかも、光学的エンハンス効果にも優れた保護膜を作製することができる。また、このような保護膜を基板もしくは記録層上に成膜するに際しては、Si-Cr等の合金ターゲットを用いることにより、窒化シリコン膜を成膜する場合には採用できない直流電圧印加型(DC)反応性スパッタリング法を採用することが可能になり、成膜の作業性が大幅に向上する。

#### 発明の具体的説明

以下、本発明を図面に示す実施例を参照しつつ、具体的に説明する。

第1、2図は本発明の一実施例に係る製造方法で製造される光記録媒体の断面図である。

本発明に係る光記録媒体1は、たとえば第1図に示すように、基板2上に保護膜3と記録層4とがこの順で積層された構造を有している。記録層

— 8 —

品質ポリオレフィン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、エポキシ樹脂、ポリエーテルサルフォン、ポリサルフォン、ポリエーテルイミド、エチレン・テトラシクロドデセン共重合体等の有機材料等を使用できる。

また、記録層4の材質も特に限定されないが、記録層4が光磁気記録層である場合には、記録層4は、(i) 3d遷移金属から選ばれる少なくとも1種と、(ii) 希土類から選ばれる少なくとも1種の元素とからなっているか、または(i) 3d遷移金属から選ばれる少なくとも1種と(ii) 耐腐食性金属と(iii) 希土類から選ばれる少なくとも1種の元素とからなっていることが好ましい。(i) 3d遷移金属としては、Fe、Co、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Znなどが用いられるが、このうちFeまたはCoあるいはこの両者であることが好ましい。

(ii) 耐腐食性金属は、記録層4に含ませることによって、この光磁気記録層の耐酸化性を高めることができる。このような耐腐食性金属としては、

— 10 —

Pt、Pd、Ti、Zr、Ta、Mo、Nbなどが用いられるが、このうちPt、Pd、Tiが好ましくとくにPtまたはPdあるいはこの両者であることが好ましい。

(iii) 希土類元素としては、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Euなどが例示できるが、このうちGd、Tb、Dy、Ho、Nd、Sm、Prが好ましく用いられる。

記録層4が光磁気記録層以外の、たとえば相変換型記録層である場合には、記録層4は、たとえば、Teを主成分とした合金薄膜、Te-Co-Sb合金薄膜、In-Sb-Te合金薄膜、Seを主成分とした合金薄膜等で構成される。

本発明方法における記録層4の膜厚は、50～5000Åが好ましく、特に100～3000Åが好ましい。

また、第2図に示すような反射膜5の材質も特に限定されないが、たとえば、熱伝導率が $2\text{ J/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{K}$ 以下好ましくは $1\text{ J/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{K}$

— 11 —

すなわち、SiとSiより比電気抵抗の小さい元素との合金ターゲット、たとえばSi-Cr合金ターゲットを用い、希ガスと $\text{N}_2$ の混合ガス雰囲気中で反応性スパッタリングを行う。反応性スパッタリングは、直流電圧印加型(DC)で行う。DC反応性スパッタリングは、高周波印加型(RF)に比べて、成膜速度が速く、成膜作業性に優れている。希ガスとしては、He、Ne、Ar、Krなどが用いられるが、好ましくはArを用いる。

本発明では、SiとCr等の合金ターゲットを用いることにより、DC反応性スパッタリングを安定に行なうことが可能になっている。これは、Siより比電気抵抗の小さいCrがターゲット中に含まれることから、スパッタリング時のグロー放電が安定化するためと考えられる。

保護膜を成膜するための反応性スパッタリング時における希ガスと $\text{N}_2$ の流量比は、9:1～0.1:1、好ましくは7:3～2:8である。

得られる保護膜3中のSi、CrおよびNの含

— 13 —

以下であるような金属または合金から構成されていることが望ましい。

さらに好ましくは、反射膜5は、反射率が50%以上好ましくは70%以上であり、かつ熱伝導率が $2\text{ J/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{K}$ 以下好ましくは $1\text{ J/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{K}$ 以下であるような金属または合金から構成されている。

具体的には、反射膜5は、熱伝導率が $2\text{ J/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{K}$ 以下のニッケル系合金、熱伝導率が $0.71\text{ J/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{K}$ であるPt、熱伝導率が $0.76\text{ J/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{K}$ であるPd、熱伝導率が $0.22\text{ J/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{K}$ であるTi、または熱伝導率が $0.99\text{ J/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{K}$ であるCo、熱伝導率が $0.23\text{ J/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{K}$ であるZrあるいはこれらの合金が例示できる。

本発明では、このような光記録媒体1における記録層4の保護膜3を、少なくともSi、Cr等のSiより比電気抵抗の小さい元素およびNを含む薄膜で構成するために、以下のような製造方法で保護膜3を基板2上に成膜する。

— 12 —

有原子数比は、式 $(\text{Si}_{1-x}\text{Cr}_x)_{1-y}\text{N}_y$ 中の $x$ 、 $y$ で表わした場合に、 $0.05 \leq x \leq 0.4$ 、好ましくは $0.1 \leq x \leq 0.3$ 、 $0 \leq y \leq 0.9$ 、好ましくは $0.2 \leq y \leq 4/7$ である。

このような範囲でSi、CrおよびNを含ませることによって、エンハンス効果を増大させつつ、膜割れの発生しない記録層の保護性能に優れた保護膜を得ることができる。また、上記したような範囲でCrを含ませることにより、Crを含まないSi-N薄膜を成膜する際には、採用することができなかった直流電圧による反応性スパッタリングによる保護膜の成膜が可能になり、成膜作業性が向上する。

本発明方法によって得られる保護膜3の膜厚は、好ましくは50～5000Å、特に好ましくは100～3000Åである。

このようにして保護膜が基板2上に成膜された後に、その上に記録層4が成膜される。また本発明方法は、基板2上に記録層4が成膜された後に、その上に保護膜3が成膜される場合や基板2の上

— 14 —

に保護膜 3 が成膜され、その上に記録膜 4 が積層され、この記録膜 4 の上に保護膜 3 が成膜される場合も含むものである。

また本発明では、記録膜や保護膜の表面に反射膜を設けてもよい。

#### 発明の効果

このような本発明に係る光記録媒体のエンハンス膜の製造方法によれば、保護膜中に、Si および N 以外に Cr 等の比電気抵抗が小さい元素も含有させているので、膜割れが発生せず、耐腐食性が向上し、さらに光学的エンハンス効果に優れた保護膜を有する光記録媒体を得ることができる。

また、このような保護膜を基板もしくは記録層上に成膜するに際しては、Si-Cr 等の合金ターゲットをカソードとして用いることにより、Cr 等を含まない窒化シリコン膜を成膜する場合には採用できない直流電源 (DC) 反応性スパッタリング法を採用することが可能になり、成膜の作業性が大幅に向上する。

#### 【実施例】

— 15 —

ト (組成:  $\text{Si}_{80}\text{Cr}_{20}$ 、サイズ: 直径 4 インチ) を陰極カソードとして用い、Ar ガスと  $\text{N}_2$  ガスの種々のガス流量比での混合ガス雰囲気中 (約 2 m Torr) で、DC 300 W のパワーを投入することによって反応性スパッタリングを行ない、非晶質ポリオレフィン基板上に約 1000 Å の Si-Cr-N 保護膜を成膜した。

次に、Tb、Fe、Co 合金ターゲットを用い、DC マグネトロンスパッタ法により 20~50 °C で Ar 雰囲気下、真空到達度  $1.0 \times 10^{-7}$  Torr 以下の条件で約 1000 Å の Tb-Fe-Co からなる記録層を前記保護膜上に設け、さらに前記と同じ方法で、この記録層上に約 1000 Å の Si-Cr-N からなる保護膜を成膜して、光記録媒体を得た。この光記録媒体を 85 °C、相対湿度 85 RH で 1000 時間放置した後のライフテストを行なったところ、Hc (保磁力) は変化しなかった。

また、保護膜を作製したときのガス流量比と成膜速度および保護膜の光学定数を表 1 に示す。

— 17 —

以下、本発明をさらに具体的な実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

#### 参考例 1

真空チャンバー内を  $5 \times 10^{-5}$  Torr 以下の真空に引いた後、Si と Cr の焼結体合金ターゲット (組成:  $\text{Si}_{80}\text{Cr}_{20}$ 、サイズ: 直径 4 インチ) を陰極カソードとして用い、Ar ガス 20 SCCM と  $\text{N}_2$  ガス 20 SCCM の混合ガス雰囲気中 (約 2 m Torr) で、DC 300 W のパワーを投入することによって反応性スパッタリングを行なった。この時、安定にグロー放電が行なわれていることを確認した。次に真空チャンバー内に空気を導入し、大気圧に一旦戻し、再びチャンバー内を  $5 \times 10^{-5}$  Torr 以下の真空に引いた後、前記成膜方法と同様にして DC 反応性スパッタリングを行なった。この時も、安定にグロー放電が行なわれていることを確認した。

#### 実施例 1~7

真空チャンバー内を  $5 \times 10^{-5}$  Torr 以下の真空に引いた後、Si と Cr の焼結体合金ターゲット

— 16 —

#### 比較例 1

陰極カソードを Si とした以外は、実施例 1 と同様にして放電安定性の試験を行なった。ところが、最初の反応性スパッタリングでは、グロー放電が安定に行なわれることを確認できたが、真空チャンバー内に空気を導入し、大気圧に一旦戻し、再びチャンバー内を  $5 \times 10^{-5}$  Torr 以下の真空に引いた後、実施例 1 と同様の方法で反応性スパッタリングを試みたがグロー放電が確認されなかった。そこで、再び真空チャンバー内に空気を導入し、大気圧に戻した後、Si ターゲットの表面をサンド・ペーパーにて研磨し、前記方法と同様の方法にて DC 反応性スパッタリングを行なったところ、今度は安定にグロー放電が行なわれていることが確認された。これは、Si を陰極カソードとして用いた DC 反応性スパッタリングでは、Si 表面上に絶縁性の誘電体層が形成されるために放電が安定に行えないことを示している。そのため、Si ターゲットを用いて DC 反応性スパッタリングを行なう場合には、事前に Si ターゲットをサ

— 18 —

ンド・ペーパー等で研磨する必要があり、作業効  
率性が劣ることが確認された。

表 1

	ターゲット	パワー (W)	ガス (SCCM)		成膜速度 Å/min	屈折率 n	膜割れ
			Ar	N <sub>2</sub>			
実施例 1	Si <sub>80</sub> Cr <sub>20</sub>	DC300	20	20	105	2.2	○
実施例 2	Si <sub>80</sub> Cr <sub>20</sub> 合金ターゲット	DC300	36	4	128	3.7	○
実施例 3	"	DC300	28	12	121	2.7	○
実施例 4	"	DC300	24	16	109	2.3	○
実施例 5	"	DC300	20	20	105	2.2	
実施例 6	"	DC300	16	24	97	2.3	○
実施例 7	"	DC300	12	28	72	2.2	○

注) 「膜割れ」の欄で○は、これらが観察されなかったことを示し、  
×は観察されたことを示す。

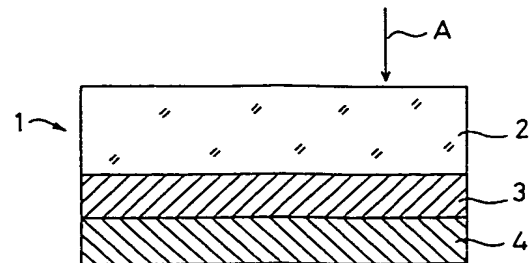
- 19 -

#### 4. 図面の簡単な説明

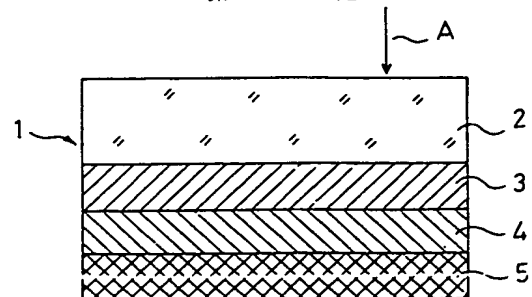
第 1, 2 図は本発明の一実施例に係る製造方法  
で製造される光記録媒体の断面図である。

- 1 … 光記録媒体                      2 … 基板  
3 … 保護膜                          4 … 記録層

第 1 図



第 2 図



代理人    弁理士    鈴木   俊一郎

- 21 -